

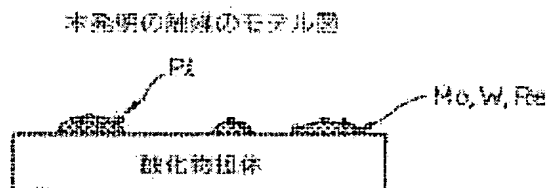
EXHAUST GAS CLEANING CATALYST AND METHOD OF PRODUCING THE SAME**Publication number:** JP2003181290 (A)**Publication date:** 2003-07-02**Inventor(s):** KUNO HISASHI; TAMURA HIROSHI; MATSUNAGA SHINICHI; TANABE TOSHITAKA**Applicant(s):** TOYOTA MOTOR CORP; TOYOTA CENTRAL RES & DEV**Classification:**

- international: *F01N3/10; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/652; B01J23/656; B01J32/00; B01J35/02; B01J37/02; B01J37/16; F01N3/10; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/54; B01J32/00; B01J35/00; B01J37/00; (IPC1-7): B01J23/652; B01D53/86; B01D53/94; B01J23/656; B01J32/00; B01J35/02; B01J37/02; B01J37/16; F01N3/10*

- European:**Application number:** JP20010381898 20011214**Priority number(s):** JP20010381898 20011214**Abstract of JP 2003181290 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas cleaning catalyst which is capable of suppressing sintering of Pt contained as a catalyst component and which exhibits high catalytic performance stably with time. ; **SOLUTION:** The exhaust gas cleaning catalyst is characterized in that Pt is supported on an oxide carrier on which at least one kind selected from Mo, W and Re is supported. Preferably, the oxide carrier contains Al_2O_3 and SiO_2 and the 4f orbital electron of the supported Pt has a binding energy of ≥ 72.5 eV. Preferably, the exhaust gas cleaning catalyst is produced by reductively depositing Pt on the oxide carrier on which at least one kind selected from Mo, W and Re is supported. ; COPYRIGHT: (C)2003,JPO

図 1



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-181290

(P2003-181290A)

(43) 公開日 平成15年7月2日 (2003.7.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコト* (参考)
B 0 1 J 23/652		B 0 1 J 32/00	3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/86		35/02	H 4 D 0 4 8
	Z A B	37/02	1 0 1 D 4 G 0 6 9
53/94		37/16	
B 0 1 J 23/656		F 0 1 N 3/10	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-381898 (P2001-381898)

(22) 出願日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地
地の1

(72) 発明者 久野 央志

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

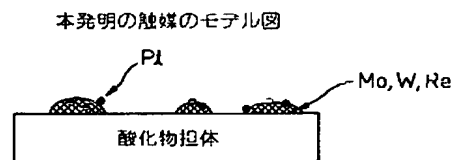
(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 触媒成分のPtのシンタリングが顕著に抑制され、経時的に安定して高い触媒性能を発揮する排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 Mo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上にPtが担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。好ましくは、前記酸化物担体がAl₂O₃を含んでなり、担持された前記Ptの4f軌道電子が72.5eV以上の結合エネルギーを有する。好ましくは、こうした排気ガス浄化用触媒は、Mo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上にPtを還元析出させることによって製造する。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上にPtが担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記酸化物担体が Al_2O_3 を含んでなり、担持された前記Ptの4f軌道電子が72.5eV以上の結合エネルギーを有する請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 Mo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上にPtを還元析出させることを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温雰囲気下での触媒成分のシタリングが顕著に抑制され、高い耐久性を有する触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO_x)等が含まれ、これらの有害物質は、一般に、白金(Pt)を主成分とする触媒成分がγ-アルミナ等の触媒担体に担持された排気ガス浄化用触媒によって浄化される。

【0003】こうした排気ガス浄化用触媒が、これらの有害物質の浄化反応を効率的に促進するためには、触媒成分が排気ガスと広い面積で接触するように、担体上にPt等の触媒成分が高分散に担持されることが必要である。そして、この高分散の担持状態が、排気ガス雰囲気下で経時的に維持されることが必要である。

【0004】例えば、自動車用エンジンの排気ガス浄化用触媒の場合、常温と高くは約1000℃の間で温度が繰り返して変動し、かつ比較的HCとCOの濃度が高く、 O_2 濃度が低い還元性雰囲気と、比較的HCとCOの濃度が低く、 O_2 濃度が高い酸化性雰囲気が繰り返される条件下で、触媒成分の高分散の担持状態が維持される必要がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の貴金属の触媒成分には、こうした雰囲気中に長期間曝されると、触媒成分が担体上を移動して肥大化した粒子を形成する、いわゆるシタリングを生じる性質がある。このため、触媒成分は、排気ガスとの広い接触面積を維持することができず、排気ガスの浄化性能が経時的に低下するという問題がある。

【0006】ところで、本出願人は、触媒成分のシタリングの抑制を目的として、特開平11-137996号公報において、酸化物担体の細孔内に担持された貴金属を含む排気ガス浄化用触媒を提案し、また、特開平10-216519号公報において、貴金属と特定のアル

カリ金属等との金属化合物が担持された触媒を提案している。

【0007】本発明は、これらの先行技術とは異なる着想に基づき、触媒成分のPtのシタリングが顕著に抑制され、経時的に安定して高い触媒性能を発揮する排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、Mo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上にPtが担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒によって達成される。こうした本発明の排気ガス浄化用触媒においてPtのシタリングが顕著に抑制される理由は、以下のように考えられる。

【0009】従来の排気ガス浄化用触媒において、γ-アルミナ等の触媒担体に担持されたPtは、特に高温の酸化性雰囲気では、Ptは PtO_2 等の気体状態を呈し得る化合物となって気相中を移動し、それによってシタリングが起きるものと考えられる。これに対し、Ptが、Mo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上に担持されると、Ptは、Mo、W、又はReとの親和力が大きいため、これら担体に安定して固定され、したがって、上記のような気体状態が生じず、シタリングが抑制されるものと考えられる。

【0010】このようなPtの気相中の移動が抑制されることは、本発明の排気ガス浄化用触媒において、Ptの4f軌道電子が、従来になく高い結合エネルギーを有すること、好ましくは、72.5eV以上の結合エネルギーを有することに対応するものと考えられる。即ち、Mo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上に担持されたPtは、下記の実施例に示すように、従来になく高い4f軌道電子の結合エネルギーを示すことが実証されているが、このことは、Ptが、担体上で安定な電子状態を形成し、したがって、気相中を移動しにくい状態になるものと考えられる。

【0011】こうしたPtのシタリングが抑制された排気ガス浄化用触媒は、好ましくは、Mo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上にPtを還元析出させることによって製造することができる。この理由は、ゆっくりとした速度で析出する還元析出においては、Ptが、Ptとの親和力の大きいMo、W、又はReの上に選択的に担持されることができると考えられる。

【0012】図1は、このような本発明の排気ガス浄化用触媒の構成をモデル的に示す図であり、酸化物担体の上にMo、W、及びReの少なくとも1種が金属又は金属酸化物等として担持され、その上にPtが担持された状態を示す。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、Mo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上にPtが

担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒である。酸化物担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニアのような酸化物のほか、シリカ-アルミナ、ジルコニア-セリア、アルミナ-セリア-ジルコニア、セリア-ジルコニア-イットリア、ジルコニア-カルシアのような複合酸化物からなるものが好適に使用可能である。

【0014】これらの酸化物担体にMo、W、Reの少なくとも1種を担持するのは、例えば、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、タングステン酸アンモニウム五水和物 $(\text{NH}_4)_5\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のような水等の溶媒に溶解する化合物の溶液、又はこれらの化合物の混合溶液を酸化物担体の粉末に含浸し、次いで、乾燥・焼成することによって行うことができる。

【0015】あるいは、三酸化モリブデン MoO_3 、三酸化タングステン WO_3 、七酸化二レニウム Re_2O_7 のような粉末、又はこれらの混合粉末を酸化物担体の粉末と混合し、次いで、乾燥・焼成することによって担持することもできる。

【0016】次いで、このMo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体上にPtが担持される。この担持の仕方は、ジニトロジアンミン白金錯体 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 、塩化白金酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金アセチルアセトナート $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等の白金化合物を用い、これらの化合物の溶液を酸化物担体の粉末に含浸し、次いで、乾燥・焼成することによって行うことができる。

【0017】好ましくは、Ptの担持は、還元析出によって行う。より詳しくは、上記のMo、W、及びReのうち少なくとも1種が担持された酸化物担体を水に分散させてスラリーにし、これにジニトロジアンミン白金錯体、塩化白金酸のような白金化合物を溶解させる。次いで、このスラリーに、クエン酸三ナトリウム二水和物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、ヒドラジン N_2H_4 、チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、チオ硫酸カリウム $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、チオ硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、亜硫酸ナトリウム Na_2SO_3 、水素化ホウ素ナトリウム NaBH_4 等のホウ水素化合物、次亜リン酸塩、クエン酸塩、ギ酸 CH_2O_2 、シュウ酸 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 等の還元剤と、L-アスコルビン酸ナトリウム $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$ 、エチレンジアミン四酢酸塩等の緩衝剤を添加して白金化合物を還元し、Ptの微粒子を析出させる。

【0018】こうした還元析出によれば、Ptを原子レベルの単位で、実質的に全てMo、W、又はReの上に析出させることが比較的容易である。次いで、好ましくは、大気中で300～700℃の温度に数時間加熱して焼成することにより、Ptを強固に担持することができる。

【0019】このようにして得られる本発明の触媒担体において、Pt/酸化物担体の質量比は、好ましくは、

0.1～5、より好ましくは、0.5～3であり、PtとMo、W、及びReのうち少なくとも1種の成分(M)の質量比Pt/Mは、好ましくは、0.5～15、より好ましくは、1.0～10である。

【0020】こうして担持されたPt原子の軌道電子の結合エネルギーは、X線光電子分光分析(XPS)によって測定することができる。この測定法において、Pt金属の4f軌道電子の結合エネルギーは71.2eVであり、本発明の排気ガス浄化用触媒に担持されたPtは、好ましくは、72.5eV以上、より好ましくは、73.0eV以上の結合エネルギーを有する。以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

【0021】

【実施例】実施例1

以下のようにして、 Al_2O_3 粉末に1.0質量%のPtと5.0質量%のMoが担持された本発明の排気ガス浄化用触媒を調製した。イオン交換した蒸留水500gに、94gの Al_2O_3 粉末(比表面積約180m²/g)を入れて攪拌し、このスラリーに9.20gの七モリブデン酸六アンモニウム四水和物を添加して溶解させ、1時間にわたって攪拌した。次いで、攪拌しながら水溶液の温度を100℃にし、水を蒸発させて粉末を得た。得られた粉末を酸素気流中で600℃×5時間の焼成に供し、Moが担持された Al_2O_3 粉末を得た。

【0022】次いで、この粉末100gを、イオン交換した蒸留水300gに入れてスラリーにし、これにジニトロジアンミン白金錯体の溶液(Pt濃度4.4質量%)を22.73g添加して2時間攪拌した。次いで、このスラリーをろ過・洗浄し、得られたケーキを120℃で乾燥した後、500℃×2時間の焼成に供してPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0023】実施例2

以下のようにして、 Al_2O_3 粉末に1.0質量%のPtと5.0質量%のWが担持された本発明の排気ガス浄化用触媒を調製した。イオン交換した蒸留水500gに、94gの Al_2O_3 粉末を入れて攪拌し、このスラリーに7.10gのタングステン酸アンモニウム五水和物を添加して溶解させ、1時間にわたって攪拌した。次いで、攪拌しながら水溶液の温度を100℃にし、水を蒸発させて粉末を得た。得られた粉末を酸素気流中で500℃×2時間の焼成に供し、Wが担持された Al_2O_3 粉末を得た。次いで、この粉末に実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体の溶液を用いてPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0024】実施例3

以下のようにして、 Al_2O_3 粉末に1.0質量%のPtと5.0質量%のReが担持された本発明の排気ガス浄化用触媒を調製した。イオン交換した蒸留水500gに、94gの Al_2O_3 粉末を入れて攪拌し、このスラリーに6.50gの七酸化二レニウムの粉末を添加して分

散させ、1時間にわたって攪拌した。次いで、攪拌しながら水溶液の温度を100℃にし、水を蒸発させて粉末を得た。得られた粉末を酸素気流中で700℃×5時間の焼成に供し、Reが担持された Al_2O_3 粉末を得た。次いで、この粉末に実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体の溶液を用いてPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0025】実施例4

以下のようにして、Ptを還元析出法によって担持させた以外は実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を調製した。イオン交換した蒸留水500gに、実施例2と同様にして得たWが担持されたアルミナ粉末を30g入れ、1時間にわたって攪拌した。

【0026】次いで、このスラリーにジニトロジアンミン白金錯体の溶液(Pt濃度4.4質量%)を6.82g(1.54×10^{-3} モル)添加し、緩衝剤としてヘアスコルビン酸ナトリウムを6.10g(Ptの20倍のモル数)、及び還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを0.23g(Ptの4倍のモル数)添加し、さらに硝酸水溶液を数滴加えてpHを7以下に調整した。このスラリーを室温で24時間にわたって攪拌し、ろ過・洗浄・乾燥の後、500℃×2時間の焼成に供してPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0027】比較例1

以下のようにして、 Al_2O_3 粉末に1.0質量%のPtが担持された比較例の排気ガス浄化用触媒を調製した。イオン交換した蒸留水300gにジニトロジアンミン白金錯体の溶液(Pt濃度4.4質量%)を22.73g添加して2時間攪拌し、この溶液に100gの Al_2O_3 粉末を入れ、2時間にわたって攪拌した。次いで、攪拌しながら水溶液の温度を100℃にし、水を蒸発させて粉末を得た。得られた粉末を酸素気流中で500℃×2時間の焼成に供し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0028】比較例2

以下のようにして、 Al_2O_3 粉末に1.0質量%のPtと5.0質量%のKが担持された比較例の排気ガス浄化用触媒を調製した。イオン交換した蒸留水500gに、94gの Al_2O_3 粉末を入れて攪拌し、このスラリーに8.84gの炭酸カリウム K_2CO_3 を添加して溶解させ、1時間にわたって攪拌した。次いで、攪拌しながら水溶液の温度を100℃にし、水を蒸発させて粉末を得た。得られた粉末を酸素気流中で500℃×2時間の焼成に供し、Kが担持された Al_2O_3 粉末を得た。次いで、この粉末に実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体の溶液を用いてPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0029】比較例3

以下のようにして、 Al_2O_3 粉末に1.0質量%のPtと5.0質量%のCaが担持された比較例の排気ガス浄化用触媒を調製した。比較例2における炭酸カリウムに

代えて、12.49gの炭酸カルシウム CaCO_3 を用いた以外は比較例2と同様にして、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0030】比較例4

以下のようにして、 Al_2O_3 粉末に1.0質量%のPtと5.0質量%のFeが担持された比較例の排気ガス浄化用触媒を調製した。比較例2における炭酸カリウムに代えて、36.17gの硝酸鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いた以外は比較例2と同様にして、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0031】比較例5

以下のようにして、 Al_2O_3 粉末に1.0質量%のPtと5.0質量%のZnが担持された比較例の排気ガス浄化用触媒を調製した。比較例2における炭酸カリウムに代えて、22.75gの硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いた以外は比較例2と同様にして、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0032】比較例6

以下のようにして、 Al_2O_3 粉末に1.0質量%のPtと5.0質量%のGaが担持された比較例の排気ガス浄化用触媒を調製した。比較例2における炭酸カリウムに代えて、6.72gの酸化ガリウム $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用い、かつ23gの10%硝酸水溶液を添加した以外は比較例2と同様にして、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0033】-Pt軌道電子の結合エネルギー評価-
X線光電子分光分析(XPS)によって、上記の実施例と比較例の排気ガス浄化用触媒に担持されたPt原子の4f軌道電子の結合エネルギーを測定した。この結果を、Pt金属について測定された結果と併せて図2に示す。

【0034】-Pt粒子径評価-
粉末X線回折(XRD)によって、チャート上のピークの半値幅より、上記の実施例と比較例の排気ガス浄化用触媒の、大気中で800℃×3時間の耐久後における担持されたPtの粒子径を測定した。この結果を図3に示す。

【0035】-触媒性能評価-

上記の実施例と比較例の排気ガス浄化用触媒を圧縮・解砕して、直径約2mmのペレットにした各2.0gを、実験室用の排気ガス浄化性能評価装置の反応管内部に設置し、触媒性能を評価した。評価用ガスとしては、 C_3H_6 、 CO 、 NO 、 CO_2 、 O_2 、 H_2O 、 H_2 、 N_2 のガスを $\text{A}/\text{F}=14.6$ のストイキオメトリの排気ガス組成に混合したガスを用い、触媒床温度を10℃/分の速度で400℃まで昇温させながら $\text{C}_3\text{H}_6(\text{HC})$ の浄化率を測定した。触媒性能は、HCが50%浄化される温度(T50)を指標とした。

【0036】上記の浄化率の測定は、調製した耐久前の触媒と下記の条件による耐久後の触媒について行った。この結果を図4にまとめて示す。耐久条件は、下記のA

／F＝20のモデル雰囲気ガスに1000℃で3時間曝

A／F＝20のモデルガス組成：

$\text{CO}_2: 10.6\% + \text{CO}: 0.16\% + \text{C}_3\text{H}_8: 2900\text{ppmC}$

$+ \text{O}_2: 6.2\% + \text{NO}: 900\text{ppm} + \text{H}_2\text{O}: 10\% \quad (\text{残余}\text{N}_2)$

【0037】図2～4に示した結果より、実施例の触媒は、比較例の触媒と比較して、Ptの4f軌道電子の結合エネルギーが高く、耐久後のPt粒子径が小さく、HC50％浄化温度が低いことが明らかに分かる。これらの結果から、Ptの4f軌道電子の結合エネルギーが高いことは、Ptの担持状態が安定であることを示すものであり、それによって、耐久条件下のシンタリングが抑制され、触媒性能が向上したものと考えられる。

【0038】また、実施例2と実施例4を比較すると、実施例4の方が、Ptの4f軌道電子の結合エネルギーが高く、耐久後のPt粒子径が小さく、HC50％浄化温度が低いことが分かる。これらの相違は、Ptを還元析出によって担持させたことによるものであり、還元析

出によって実質的にPtが全てWの上に担持された効果と考えられる。

【0039】

【発明の効果】触媒成分のPtのシンタリングが顕著に抑制され、経時的に安定して高い触媒性能を発揮する排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気ガス浄化用触媒の構成をモデル的に示す図である。

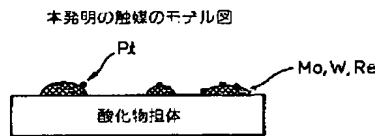
【図2】Ptの4f軌道電子の結合エネルギーを比較したグラフである。

【図3】Ptの粒子径を比較したグラフである。

【図4】HC50％浄化温度を比較したグラフである。

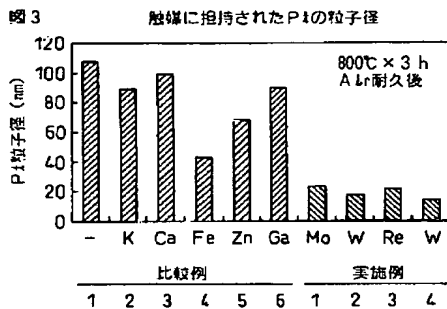
【図1】

図1



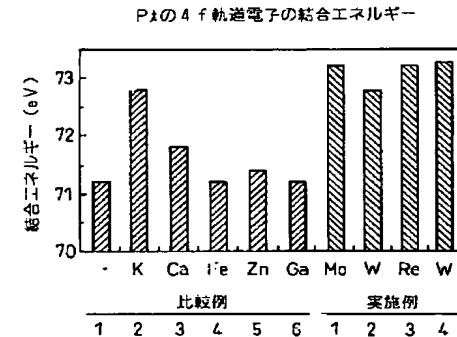
【図3】

図3



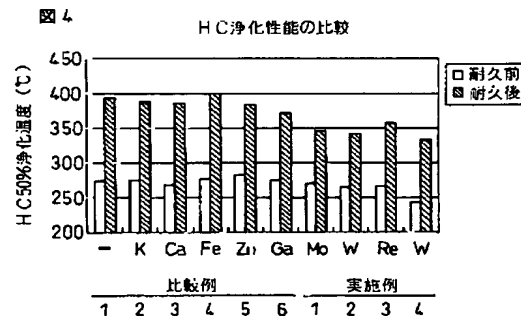
【図2】

図2



【図4】

図4



(6) 003-181290 (P2003-181290A)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
B 0 1 J 32/00		B 0 1 J 23/64	1 0 3 A
35/02		B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
37/02	1 0 1		Z A B
37/16			G
F 0 1 N 3/10			1 0 2 B
		B 0 1 J 23/64	1 0 4 A
(72) 発明者 田村 央		F ターム(参考)	3G091 AB02 BA01 GB06W GB10X
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内			GB17X
(72) 発明者 松永 真一			4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内			BA26X BA27X BA29X BA30X
(72) 発明者 田辺 稔貴			BA41X
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内			4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
			BC59A BC59B BC60A BC60B
			BC64A BC64B BC75A BC75B
			CA03 CA13 CA14 CA15 DA05
			EB19 EC27 FA01 FB19 FB30
			FB45